

JP2001335913

**Title:**

**SPRAY COATED MEMBER EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND ENVIRONMENT IMPROVING CHARACTERISTIC, ITS PRODUCING METHOD AND THERMAL SPRAYING COMPOSITE**

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a member deposited with a sprayed coating excellent in environment improving activity and in corrosion resistance and adhesion by suppressing the change from anatase  $\text{TiO}_2$ (a- $\text{TiO}_2$ ) into rutile  $\text{TiO}_2$ (r- $\text{TiO}_2$ ). **SOLUTION:**

This sprayed-coated member excellent in corrosion resistance and environmental purifying characteristics is obtained by thermally spraying a composite thermal spraying material containing a metal or an alloy having potential electrochemically baser than that of steel and anatase type  $\text{TiO}_2$  powder under the thermal spraying condition in which the flying speed in a thermal spraying heat source is controlled to  $\geq 200$  m/sec, and providing the surface of a base material made of steel or the like with a sprayed coating in which anatase type  $\text{TiO}_2$  particles are dispersed into a metal or an alloy having potential electrochemically baser than that of steel, and the producing method uses the same.

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335913

(P2001-335913A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>8</sup> (参考)
C 23 C 4/06		C 23 C 4/06	4 D 0 4 8
B 01 D 53/86	Z A B	B 01 J 21/06	A 4 G 0 6 9
53/84		35/02	J 4 K 0 3 1
B 01 J 21/06		37/02	3 0 1 Q 4 K 0 4 4
35/02		C 23 C 28/00	B 4 K 0 6 0
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特開2000-151385(P2000-151385)

(71) 出願人 000109875

トーカロ株式会社

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号

(22) 出願日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(72) 発明者 原田 良夫

兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号

(74) 代理人 100080687

弁理士 小川 順三 (外1名)

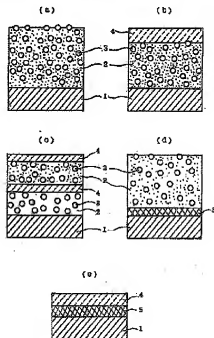
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材およびその製造方法ならびに複合溶射材料

(57) 【要約】

【課題】 アナターゼ型TiO<sub>2</sub> (a-TiO<sub>2</sub>) からルチル型TiO<sub>2</sub> (r-TiO<sub>2</sub>) への変化を抑制することにより、優れた環境浄化作用を示すと同時に、耐食性と密着性に優れた溶射皮膜を形成してなる部材を提供すること。

【解決手段】 鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金とアナターゼ型TiO<sub>2</sub> 粉末とを含有する複合溶射材料を、溶射熱源中での飛行速度が 200m/sec 以上となる溶射条件で溶射し、鋼鉄製の基材の表面に、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金中にアナターゼ型TiO<sub>2</sub> 粒子が分散した溶射皮膜を設けてなる、耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材とその製造方法。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼鉄製などの基材の表面に、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金中にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子が分散した溶射皮膜を設けてなる、耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材。

【請求項2】 鋼鉄製基材の表面に、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金によるアンダーコートが設けられ、その上に、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金中にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子が分散したトップコート溶射皮膜を設けてなる、耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材。

【請求項3】 鋼鉄製基材の表面に、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金によるアンダーコートが設けられ、その上に、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>系トップコート溶射皮膜を設けてなる、耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材。

【請求項4】 上記溶射皮膜は、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金ナノリックス中に、少なくとも30wt%のアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粒子が分散した層であることを特徴とする請求項1または2に記載の溶射被覆部材。

【請求項5】 鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属として、Al、Zn、Al-Zn合金、Al-Mg合金のなかから選ばれるいずれか1種の金属・合金を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の溶射被覆部材。

【請求項6】 鋼鉄製基材表面に、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金とアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末とを含有する複合溶射材料を、溶射熱源中での飛行速度が200m/sec以上となる溶射条件で溶射することを特徴とする、耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材の製造方法。

【請求項7】 鋼鉄製基材の表面に、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金を溶射してアンダーコートを形成し、次いでその上に、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金とアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末とを含有する複合溶射材料を、溶射熱源中での飛行速度が200m/sec以上となる溶射条件で溶射してトップコート溶射皮膜を形成することを特徴とする、耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材の製造方法。

【請求項8】 鋼鉄製基材の表面に、鋼材に対して電気化学的に卑である電位をもつ金属・合金を溶射してアンダーコートを形成し、次いでその上に、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末を主とする複合溶射材料を、溶射熱源中での飛行速度が300m/sec以上となる溶射条件で溶射して、トップコート溶射皮膜を形成することを特徴とする、耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材の製造方法。

【請求項9】 鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属として、Al、Zn、Al-Zn合金、Al-Mg合金のなかから選ばれるいずれか1種の金属・合金を用いることを

特徴とする請求項5～8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】 Al、Zn、Al-Zn合金、Al-Mg合金のなかから選ばれるいずれか1種以上の金属・合金の粉末を1～50wt%含有し、残部がアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末と不可避の不純物とからなることを特徴とする耐食性と環境浄化特性に優れた被覆層形成用複合溶射材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鋼鉄製基材表面に溶射皮膜を被覆してなる部材、とくに亜鉛めっき銅板等を含む鋼構造物等の表面に、防食作用を有すると共に、太陽光の照射下において優れた環境浄化作用を有する1～複数層の溶射皮膜を形成してなる部材とその製造方法、さらにはその方法の実施に当たって用いる複合溶射材料に関するものである。本発明の溶射皮膜被覆技術は、既存の構造物の他、例えば表面処理鋼材あるいはその他の金属やコンクリート、モルタルなどの表面に対しても適用が可能である。

【0002】

【従来の技術】火力発電所、都市ごみ焼却プラント、自動車などから排出される化石燃料の燃焼ガス中には、二酸化炭素や水蒸気とともに微量の硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)、あるいは窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)などの有害な環境汚染物質が含まれている。近年、これらの汚染物質の除去技術に対する研究が進み、ある程度の成果を得て、一時の危機的な状況を脱しているが、それでも十分ではない。とりわけ、NO<sub>x</sub>については改善の程度が低く、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれている浮遊粒子状物質とともに今後の大きな研究課題となっている。

【0003】この点に関し、近年、二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の光触媒作用によるNO<sub>x</sub>の分解・無害化の技術が顕著を浴びている。それは、汚染した水質の浄化、悪臭の除去等に対し、TiO<sub>2</sub>の光触媒作用が有効だからである。例えば、特開平8-99041号公報、特開平6-103631号公報など)

【0004】酸化チタンを利用するものとしては、その他、TiO<sub>2</sub>光触媒作用の向上を意図して開発された多孔質化TiO<sub>2</sub>(特開平8-196908号公報)、TiO<sub>2</sub>光触媒作用の耐久性の向上を目的とした特開平9-276706号公報などの提案があり、これらの技術は環境浄化作用の向上に大きな期待が寄せられている。

【0005】従来、光触媒作用を有するTiO<sub>2</sub>の利用方法としては、太陽光が当たる建造物の表面に塗料として塗布する方法が普及しているが、屋内で使用する場合には太陽光の波長を有する電灯と併用する方法が一般的である。

【0006】また、TiO<sub>2</sub>を含む塗料やゾルやゲル状のTiO<sub>2</sub>を塗布する代わり、建造物の表面にTiO<sub>2</sub>皮膜を溶射法によって被覆する方法の提案もある。しかしなが

(3)

ら、この技術については、次のような種々の問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】(1)  $\text{TiO}_2$  粉末の溶射に当たっては、光触媒作用に優れたアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  (以下、単に「 $\alpha\text{-TiO}_2$ 」と略称する)を溶射粉末材料として用いても、高温の溶射熱源中を飛行する際に、ルチル型  $\text{TiO}_2$  (以下、単に「 $\gamma\text{-TiO}_2$ 」と略称する)へ変化するため、目的(環境汚染防止)を達成することができなくなる。

(2) 溶射熱源温度を下げたり、一度に多量の  $\alpha\text{-TiO}_2$  粉末を溶射装置に投入して、粉末粒子1個当たりの被曝温度を低下させて、 $\gamma\text{-TiO}_2$  への変化を抑制する方法もあるが、被曝形成した皮膜は、基材との密着性および皮膜を構成する粒子の相互結合力が著しく低下するため、かかる皮膜は僅かな衝撃や接触によっても簡単に剥離するようになる。

(3) また、上記(2)のような  $\alpha\text{-TiO}_2$  溶射皮膜は、多孔質なため、自然環境下で使用されると、その気孔部を通じて雨水が内部へ浸入する。その結果、 $\alpha\text{-TiO}_2$  皮膜は鋼構造基材に対し、電気化学的に貴な電位を示すため、鋼基材の腐食を促進し、多量の赤さび(例えば、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  など)が発生して体積が膨張し、 $\alpha\text{-TiO}_2$  皮膜を根底から破壊、剥離する虞れがある。そして、発生した鋼基材の赤さびの一部は雨水とともに流下して、健全な状態の  $\alpha\text{-TiO}_2$  皮膜の表面を覆い、太陽光を遮断することになるので、たとえ光触媒機能を保有していたとしても、その作用を期待することができなくなる。

(4) 光触媒作用に優れた  $\alpha\text{-TiO}_2$  皮膜(溶射法、塗布法)であっても、この皮膜を、都市や重工業地帯、さらには自動車排ガスが多数に排出される幹線道路で使用する、粉塵や排ガスに含まれている微粒子状の固形物(未燃炭素粒子、不完全燃焼燃料粒子)などが、 $\alpha\text{-TiO}_2$  皮膜の表面を覆って、太陽光を遮断し、上述した作用効果(機能)を消失させることになる。

(5) 現在、溶融亜鉛めっきを施した鋼部材を使用した橋梁、鉄塔、鉄骨などが多数建設されているが、これらの建造物の保守点検を兼ねた耐食性と環境浄化作用を付与する溶射被覆技術は開発されていない。

【0008】本発明の目的は、溶射法による  $\text{TiO}_2$  皮膜形成技術が抱えている上述した問題点を克服することにある。とくに、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  ( $\alpha\text{-TiO}_2$ ) からルチル型  $\text{TiO}_2$  ( $\gamma\text{-TiO}_2$ ) への変化を抑制することにより、優れた環境浄化作用を示すと同時に、耐食性と密着性に優れた溶射皮膜を形成してなる部材を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、鋼鉄製基材の表面に、耐食性と環境浄化特性とに優れた  $\text{TiO}_2$  溶射皮膜を高い密着性をもって付着させるための、溶射被覆部材の

4

製造方法を提案するところにある。本発明のさらに他の目的は、高温の溶射熱源に被曝されても、 $\alpha\text{-TiO}_2$  から  $\gamma\text{-TiO}_2$  への変化を防止するのに有効な溶射被覆形成用複合材料を提案するところにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来技術が抱えている上述した問題点を解決するため、次に示すような手段を提案する。

(1) 鋼鉄製などの基材の表面に、 $\alpha\text{-TiO}_2$  粉末の過度な被曝温度上昇を抑制するために、鋼材に対して電気化学的に卑な電位(低電位)をもつAl等の金属・合金の粉末と  $\alpha\text{-TiO}_2$  粉末とからなる複合溶射材料を溶射して形成された低電位金属- $\alpha\text{-TiO}_2$  系溶射皮膜(Al等の金属マトリックス中に  $\alpha\text{-TiO}_2$  が分散した状態の溶射皮膜)を設けることを特徴とする耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材。

(2) 鋼鉄製などの基材の表面に、アンダーコートとして、鋼鉄製部材、即ち鋼材に対して電気化学的に卑な電位を有するAl、Zn、Al-Zn合金、Al-Mg合金などのなかから選ばれるいずれか1種以上の金属・合金を溶射して得られる防食性に優れたアンダーコート(好ましくは溶射皮膜がよい)が設けられ、その上に、防食作用を有すると共に、 $\alpha\text{-TiO}_2$  粉末の過度な被曝温度上昇を抑制するのに有効な、主として前記金属・合金(以下は、「A」の例で説明する)の粉末と  $\alpha\text{-TiO}_2$  粉末とからなる複合溶射材料を溶射して形成された環境浄化特性を有するAl- $\alpha\text{-TiO}_2$  系のトップコート溶射皮膜を設けることを特徴とする耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材。

(3) 鋼鉄製などの基材の表面に、防食作用を有するAl、Zn、Al-Zn合金、Al-Mg合金などから選ばれるいずれか1種以上の金属・合金を溶射して得られる防食性に優れたアンダーコート(溶射皮膜その他)が設けられ、その上に、環境浄化特性を有する  $\alpha\text{-TiO}_2$  粉末を溶射して形成されたトップコート溶射皮膜を設けることを特徴とする耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材。

(4) 前記鋼鉄製基材として、溶融亜鉛めっきを施した鋼鉄製の基材の表面に、溶射法によって防食性と環境浄化特性の両方の特性を有するAl等を含有する  $\alpha\text{-TiO}_2$  系溶射皮膜を形成するか、環境浄化作用を有する  $\alpha\text{-TiO}_2$  溶射皮膜を形成するか、あるいは  $\alpha\text{-TiO}_2$  溶射皮膜形成に先立ち、必要に応じて予め、鋼材に対して電気化学的に卑な金属・合金からなるアンダーコート溶射皮膜を形成させることを特徴とする耐食性と環境浄化特性に優れた溶射被覆部材。

(5) 上記各部材において、溶射皮膜は、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金マトリックス中、少なくとも30wt%のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粒子が分散した層であることを特徴とする。

【0011】上掲の溶射被覆部材は、下記の製造方法を

(4)

適用して製造する。

(6) 鋼鉄製の基材の表面に、鋼材に対して電気化学的に単な電位をもつ金属・合金、例えば、主としてAl粉末とa-TiO<sub>2</sub>粉末とを含有する複合溶射材料を、溶射熱源中で飛行速度が200m/sec以上となる溶射条件で溶射し、a-TiO<sub>2</sub>粒子の過度の温度上昇によるr-TiO<sub>2</sub>への変化を抑制することにより得られる、環境浄化特性に優れるa-TiO<sub>2</sub>溶射皮膜を形成することを特徴とする耐食性と環境浄化特性に優れる溶射被覆部材の製造方法。

(7) 溶融亜鉛めっき鋼材を含む鋼鉄製基材の表面に、まず、防食性に優れた特性を示すAl、Zn、Al-Zn合金、Al-Mg合金のなかから選ばれるいずれか1種以上の金属・合金を溶射することによって、防食性のアンダーコート溶射皮膜を形成し、その上に、鋼材に対して電気化学的に単な電位をもつ金属・合金、例えばAlの粉末とa-TiO<sub>2</sub>粉末とを主とする複合溶射材料を、溶射熱源中で飛行速度が200m/sec以上となる溶射条件で溶射することにより、a-TiO<sub>2</sub>粒子の過度の温度上昇によるr-TiO<sub>2</sub>への変化を抑制した、環境浄化作用を有するa-TiO<sub>2</sub>系トップコート溶射皮膜を形成するか、Al粉末を含まないa-TiO<sub>2</sub>粉末のみを、上記飛行速度300m/sec以上の条件で溶射してa-TiO<sub>2</sub>系トップコート溶射皮膜を形成することを特徴とする耐食性と環境浄化特性に優れる溶射被覆部材の製造方法。

【0012】本発明はまた、上述した溶射被覆部材の製造に当たって、防食性を発揮するとともに、a-TiO<sub>2</sub>粒子の溶射熱源中における過度な温度上昇を抑制するため、下記要旨構成に係る複合溶射材料を提案する。

(8) 即ち、本発明は、Al、Zn、Al-Zn合金、Al-Mg合金のなかから選ばれる1種以上の金属・合金の粉末を1～50wt%含有し、残部がa-TiO<sub>2</sub>粉末と不可逆的混入元素とからなる複合粉末材料であることを特徴とする耐食性と環境浄化特性に優れる被覆層形成用の複合溶射材料である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、アナターゼ型TiO<sub>2</sub> (a-TiO<sub>2</sub>) の光触媒作用、鋼材よりも電気化学的に単な電位を示すAlやZn等の金属あるいはそれらの合金の粉末とTiO<sub>2</sub>粉末とからなる複合溶射材料の特徴、その複合溶射材料を溶射して得られる溶射皮膜 (断面構造) の特徴、および施工した溶射皮膜の環境浄化作用 (機構) 等について説明する。

【0014】(I) a-TiO<sub>2</sub>の光触媒作用について  
a-TiO<sub>2</sub>に太陽光が照射されると電子が放出され、放出された際には正孔 (ホール) が残される。この電子とホール部分は非常に活性に富み、とくに電子はこれと接触する化学物質を還元する作用を有し、一方、ホールの方は酸化反応を促進する性質がある。しかも、このa-TiO<sub>2</sub>は、太陽光、なかでも380 nm以下の波長のものに

ることが知られている。なお、TiO<sub>2</sub>には、a-TiO<sub>2</sub>の他に、ルチル型TiO<sub>2</sub> (r-TiO<sub>2</sub>) も存在するが、この結晶型:r-TiO<sub>2</sub>には光触媒作用が殆どなく、環境浄化のために利用可能なTiO<sub>2</sub>はもっぱら前記a-TiO<sub>2</sub>である。

【0015】(2) Al等の低電位金属含有a-TiO<sub>2</sub>複合溶射材料粉末について

a-TiO<sub>2</sub> (アナターゼ型) およびr-TiO<sub>2</sub> (ルチル型) の粉末を溶射法によって皮膜化することは容易である。しかし、次のような問題があった。それは、溶射材料は溶射時に熱源中で飛行するため、加熱昇温し溶融または半溶融状態となる。このため、溶射材料として当初、a-TiO<sub>2</sub>のみを選んで溶射しても、その大部分は熱源中でr-TiO<sub>2</sub>に変化して、光触媒作用を消失することになる。また、a-TiO<sub>2</sub>やr-TiO<sub>2</sub>であっても、これらの皮膜を鋼構造物基材の表面に直接付着させると、電気化学的にはTiO<sub>2</sub>皮膜がカソード、基材がアノードとなつて、基材の腐食が進行するという問題がある。

【0016】つまり、Al等の低電位金属等とa-TiO<sub>2</sub>との混合粉末からなる本発明に係る複合溶射材料は、TiO<sub>2</sub>が抱えている上述した問題点を解決するために開発されたものである。すなわち、この材料は、a-TiO<sub>2</sub>粉末の表面に、造粒法によってAl等の鋼材に対して電気化学的に単な電位をもつAl等の金属等を被覆したものであり、このような構造にすることにより、溶射時にa-TiO<sub>2</sub>粉末が高温の熱源に直接接触しないように工夫されている。

【0017】(3) 溶射皮膜形成方法について

本発明においては、上述した複合溶射材料のもつ特性をより一層効果的なものとするために、溶射方法についても検討した。すなわち、本発明では、好ましくは、プラズマ熱源に比較して温度の低い可燃性ガスの燃焼フレームを用いると共に、上記複合溶射材料粉末を、かかるフレーム溶射熱源中を高速度で飛行させることで、この材料が被曝する機会 (温度) を極力少なく (低く) すると同時に、高速飛行速度を確保することによって基材への強い衝突エネルギーを発生させ、これらの総合的な溶射方法の採用によって、溶射皮膜の基材表面との密着性を向上させるようにする。

【0018】このような溶射方法の採用によれば、本発明に係る上記複合溶射材料を用いた場合、a-TiO<sub>2</sub>粒子の表面を被覆した状態となっている低電位のAl等 (熔点660℃) の金属が熱源中では早期に溶融するが、内部のa-TiO<sub>2</sub>粒子については温度の昇温が抑制されるため、r-TiO<sub>2</sub>への変化が著しく低下する。その上、溶融したAl等の金属・合金は、皮膜形成時に粒子間結合力および基材に対する密着力向上に大きく寄与するため、緻密で密着力の良い溶射皮膜となる。しかも、Al等は、鋼構造物基材に比較して単な電位 (低電位) を示すので、電気化学的には犠牲陽極作用を発揮して基材を防食する作用が生じる。

(5)

【00019】図1は、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末材料を用いて、炭化水素（エチレン、プロピレン、灯油）と酸素との燃焼フレイムを熱源とする溶射法によって、熱源中を飛行する $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末の速度を変化させて形成した皮膜の、X線回折ピーク強度比の結果から $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>への変換率を示すものである。その結果から、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末のみを溶射材料とした場合、熱源中の飛行速度が250m/sec以下の低速では大部分が $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>へ変換し、飛行速度を大きくすると $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>への変換率が少なくなる。その臨界となる飛行速度は、300 m/sec以上であり、この程度の飛行速度にすると、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>の残存率は30%前後（ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>への変換率にして70%）となり、本発明として利用可能である。ただし、この場合、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>溶射層（トップコート）の下に、AlやZnあるいはそれらの合金のアンダーコートを形成した複合皮膜とすることが好ましい。そうすると、少なくとも基材の耐食性は所期した効果が得られる。これに対し、AlやZn等の金属およびその合金を、例えば造粒法によって $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末の表面に被覆した本発明の好適溶射材料の場合は、熱源中の飛行速度が200m/secでも $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>への変換率は50%以下にとどまり、300 m/sec以上では30～40%前後が変換するに過ぎない。

【00020】なお、本発明に係る上記複合溶射材料は、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末の表面を造粒法によってAl等の低融点金属で被覆した粒を用いることが、本発明で好ましいとされる皮膜形成に有効であるが、これに代えて、Al等の粉末と $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末とを不活性ガス雰囲気中で機械的に混合したもので、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>単独の溶射粉末材料と比較すると、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>への変換率は250m/secの飛行速度条件において80～65%程度に抑制できることが実験的に判明しているもので、性能的には多少低下するものの、溶射粉末材料の製造は経済的であり、十分に利用可能である。本発明に係る複合溶射材料において、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末の表面を覆ったり、機械的に混合して添加含有させるAl粉末の割合は、1～50wt%の範囲がよく、特に5～20wt%が好適である。Al含有量が1wt%以下では、添加の効果が少なく、一方、50wt%より多くても格別その性能が向上せず効果が飽和するからである。

【00021】また、本発明では、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末に加える金属として、Al粉末に代えて、ZnやAl-Zn合金、Al-Mg合金などの、低融点で、鋼構造物基材に対して卑な電位を示して防食作用を発揮する金属・合金の粉末であれば、いずれの金属・合金であっても使用することができる。具体的には、JIS H 8300-1999規定の亜鉛・アルミニウムおよびそれらの合金、JIS H 2107規定のZn地金、JIS H 4000規定のアルミニウムおよびその合金などが好適である。

【00022】このようにして形成される $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>とAlとからなる溶射皮膜は、成膜したあとは、Alマトリックス中に少なくとも30wt%のアナターゼ型TiO<sub>2</sub>（ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>）

、好ましくは50wt%、さらに好ましくは60wt%が残留して、残りはルチル型TiO<sub>2</sub>（ $\gamma$ -TiO<sub>2</sub>）を含有したものが好ましい。その根拠は、図1に示す結果にもよるが、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>が少なくとも30wt%はAlマトリックス中に分散していないと、NO<sub>x</sub>を含む空気と接触する $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>の面積が小さくなって、環境浄化作用が低下するからである。

【00023】(4) 溶射皮膜の構造とその作用機構について

10 本発明に係る複合溶射材料を用いかつ本発明に適合する方法を採用して形成した溶射皮膜の断面構造の例を、図2-(a)～(d)に示す。ここで、1は基材、2はAlマトリックス、3は $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粒子、4は $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>層またはAl添加量の非常に少ない、例えば1wt%Al～99wt% $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>である。5は溶融亜鉛めっき層である。

【00024】図2-(a)は、SS400 基材上に直接、表面をAlで被覆した $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末からなる複合溶射材料を溶射して皮膜（ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>分散膜）を形成したもので、その溶射皮膜は、Alのマトリックス中に光触媒作用を有する $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粒子が分散した構造となっている。この溶射皮膜では、表面に露出している $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粒子のみが太陽光の照射によって、空気中のNO<sub>x</sub>の分解を行うこととなる。最近の雨水は酸性を呈するため、マトリックスとなるAlが溶出すると、最表層部の $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粒子は剥落するが、同時にその下部から新しい $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粒子が順次露出してくることで、再びNO<sub>x</sub>の分解作用を発揮することになる。従って、このような皮膜では、溶射皮膜全体が消失するまでNO<sub>x</sub>の分解作用を維持することができる。しかも、この場合において、余剰のAlはSS400 基材に対して防食作用を発揮するので、基材から赤さび等が発生することはない。

【00025】図2-(b)は、図2-(a)に示す皮膜の上にさらに、最上層部（トップコート）として、900 m/sec以上の高速飛行速度で $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>のみからなる溶射皮膜4（ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>の残存率35～38%）を形成した例である。図2-(c)は、Al含有 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末を溶射して得られる $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>分散膜と、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>のみからなる皮膜またはAl添加量が極めて少なく $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>含有量が著しく多い溶射皮膜を複数重ねて形成した多層構造の溶射皮膜からなる例である。1、使用初期や経年的に皮膜が消失する際に、 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>含有量の多い層によって、NO<sub>x</sub>の分解作用をより強く発揮させるのに好適な構造を提供できる。図2-(d)は、まず、基材1の表面にアンダーコートとして、鋼材に対して電気化学的に卑な電位をもつ金属・合金、例えばAl、Zn、Al-Zn合金、Al-Mg合金などの金属・合金によるアンダーコート、例えば、溶射、めっき、CVDなどの皮膜（図示例は溶融亜鉛めっき）を施工して被成した鋼構造物の表面に、上述したAlと $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>とからなるトップコート溶射皮膜を形成した構造例を示すものであり、前記アンダーコートは防食性を付与するために設けられる。

(6)

図2-(e)は、アンダーコートとして溶融亜鉛めっきを施した鋼構造物の、そのめっき層（アンダーコート）の表面に、飛行速度300 m/sec以上の溶射条件下で $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>粉末のみを溶射して成膜したものの断面図である。

【0026】(5) 本発明部材に形成された溶射皮膜のNO<sub>x</sub>分解性能について

本発明に適合する溶射皮膜、即ちAlマトリックス中にCa<sub>10</sub>O<sub>2</sub>が分散した構造を有する溶射皮膜のNO<sub>x</sub>分解性能を確認するために、図3に示す試験装置を利用した。の装置は、溶射皮膜をセットして入る太陽光の照射下において、NO<sub>x</sub>ガスと接触させる反応器(3)、これにNO<sub>x</sub>ガスポンプ(2)と空気に対して流量を付与する温度調節器(33)から流過するガスを調整したり、計測するフローメータ(34)を備え、さらに反応器(1)の上部には太陽光を模擬したランプ(35)(波長370 nm)を配置して、太陽光を照射した溶射皮膜とNO<sub>x</sub>の触媒反応を促進するような構成になっており、反応器を出たガスを、ガス分析装置(36)にて分析し、その分解率(またはNO<sub>x</sub>残存率)を求めるようになっている。

【0207】この装置を用い、本発明に適合する溶射皮膜の $\text{NO}_x$ 分解阻に於て試験した。試験は、 $\text{NO}_x$ 含有量は: 85 ppm、湿度: 50%の空気を、1分間50mlの速度で、ランプで照射されている反応器へ送給したところ、5wt%Al-95wt%Si-TiO<sub>2</sub>を300m/secの飛行速度で形成した本発明に係る溶射皮膜は、60~70%の分解率を示した。これに対し、 $\alpha\text{-TiO}_2$ のみを250 m/secの飛行速度で形成した従来技術による皮膜では、1~2%の分解率を示すに過ぎなかった。この実験結果から、本発明に適合する溶射皮膜の $\text{NO}_x$ 分解反応は、図1に示したように、溶射装置から出射される電離温度範囲による $\alpha\text{-TiO}_2$ 活性原子にほぼ比例関係にあることがわかった。

【0028】本発明に適合する溶射皮膜の厚さは、 $\text{a-TiO}_2$  と  $\text{Al}$  との混合皮膜、 $\text{a-TiO}_2$  単独皮膜とも、 $20\mu\text{m}$  ~  $800\mu\text{m}$  の範囲が実用的であり、特に  $50\sim 300\mu\text{m}$  が好適である。この溶射皮膜が  $20\mu\text{m}$  より薄いと、均等に成膜することが困難である。また、 $800\mu\text{m}$  より厚くすることは、鋼構造物の防食効果期間を延長するのに得策ではあるが、経済的でない。

【0029】本発明は、アンダーコートとして、Al—Zn、Al—Zn合金、Al—Mg合金などの（溶射）皮膜を施工する層としては、30—500  $\mu\text{m}$  厚の範囲がよく、特に30—200  $\mu\text{m}$  が好適である。アンダーコートを施工するケースとしては、部材の使用環境における施工性が一般と見出し条件件下にある場合であって、このケースでは十分な防食性能が要求されてからである。このような場合のアンダーコートの厚さは、30  $\mu\text{m}$  より薄くすると上記の厚さに応えることが困難であり、一方、500  $\mu\text{m}$  より厚くしても格別な効果が期待できないので、経済的に得策でない。

【0030】以上説明した本発明に適合する溶射皮膜の作用機構に関しては、主に大気中に含まれている $\text{NO}_x$ の

除去を対象にして説明したが、 $\alpha\text{-TiO}_2$ の作用は殺菌、悪臭ガスの分解と無臭化、水質汚染物質の除去などにも効果を示すことが知られており、本発明はこれらの対策技術としても十分に適用が可能である。

[0031]

【案例例】案例例 1

この実施例では、本発明に適合する条件の下に形成された溶射皮膜が自然環境下で使用されることを考慮して、その大気腐食性を塩水噴霧試験によって評価したもので

(1) 供試溶射皮膚試驗片

SS400 鋼板を試験試片 (径50 mm×長さ100 mm×厚さ5 mm) の片面のみをプラスト処理によって粗面化した後、残部に通ずる溶接処理を施して、Al100 皮を $\sim 150\text{ wt}\%$ の皮、残部が主として $\sim \text{Ti}10\text{ wt}\%$ の粉を含有し、高速溶接機で溶接熱源中の鋼粒の飛行速度を $300 \sim 350\text{ m/s}$ の条件下で溶射して $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚に形成した。その後、一部の試験片については、さらにトップコートとして、再び溶射試片 $\sim \text{Ca}10\text{ wt}\%$ のみものと、 $1\text{ wt}\%$ のAlを含有する $\sim \text{Ti}10\text{ wt}\%$ とそれより50 $\mu\text{m}$ 厚に形成したものと、アンダーコートとして $50\text{ wt}\%$ のAlを $100\text{ }\mu\text{m}$ の厚さにトップコートとして $5\text{ wt}\%$ のAl $\sim \text{Ti}10\text{ }\mu\text{m}$ 皮膜を形成させた重合溶接皮膜を形成した。一方、比較用の溶射材料としては、SS400 鋼材の片面に、 $\sim \text{Ti}10\text{ wt}\%$ の溶射材料を直接、熱源中の飛行速度を変化させて $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚に形成したものを準備するとともに、一部の試験片に対しては大気プラズマ溶射による皮膜も作製した。

### (2) 磨食試驗方法

自然環境下の腐食反応を加速させるため、JIS Z 2871規定の塩水噴霧試験を500 時間実施した。但し、100 時間毎に試験を中断して、溶射皮膜からの赤さびの発生状況を観察した。なお、試験に先立ち、試験片の裏面（裸面）および端面に対しては塗装を施して基材の露出面がないようにした。

### (3) 腐蝕試驗結果

表1に水素炎噴射の結果をまとえた。この結果から明らかになったように、比較例のSS400 基材にa-TiO<sub>2</sub> 2層被皮膜を直接形成させたもの (No.7) は、100 時間後に多数の赤さびを発生しており、炭素鋼基材に対する防食性能に乏しいことが判明した。これに対し、本発明に適合する被皮膜は、アダーコートとしてAlを含む9wt%TiO<sub>2</sub>を施工するか 0wt%、100%を施工しているため、50 0 時間後においても赤さびの発生は全く認められず、Al成分を含むSS400 基材の防食作用が行われていることがわかった。なお、試験片No.8に代えて、アダーコートとして、純Zn、15wt%Zn-85wt%Al、95wt%Al-5wt%Znをそれぞれ 100  $\mu$ m厚に施工した場合、その上に1-TiO<sub>2</sub>を350~350  $\mu$ m/secの飛行速度で50  $\mu$ m厚に形成させた炭素鋼被皮膜についても調査したが、50 0 時間後の赤さびの発生は認められなかった。

(7)

11

【0032】

\* \* 【表1】

12

	皮 膜 構 成		飛行速度 m/sec	基本試験試験 外観変化	備 考
	アンダーコート	トップコート			
1	5Al-TiO <sub>2</sub>	—	300 ~ 350	赤さびの発生なし	本発明適合例
2	20Al-TiO <sub>2</sub>	—		同 上	
3	50Al-TiO <sub>2</sub>	—		同 上	
4	5Al-TiO <sub>2</sub>	1Al-TiO <sub>2</sub>		同 上	
5	20Al-TiO <sub>2</sub>	100 TiO <sub>2</sub>		同 上	
6	100 Al	5Al-TiO <sub>2</sub>		同 上	
7	100 TiO <sub>2</sub>	—	300 ~ 350	100 時間で赤さび発生	比較例
8	100 TiO <sub>2</sub>	—	100 ~ 150	100 時間で赤さび発生	
9	100 TiO <sub>2</sub>	—	150 ~ 170 <sup>(1)</sup>	100 時間で赤さび発生	

(備考) (1) 塗料材料中の数字はwt%を示す。

(2) TiO<sub>2</sub>はα-TiO<sub>2</sub>を示す。

(3) \*はプラズマ溶射法、他はすべて高速フレイム溶射法

(4) 塩水噴霧試験方法は JIS Z 2971 により実施し、

100 時間毎に調査し、計 500時間実施

## 【0033】実施例2

この実施例では、本発明に適合する例の溶射皮膜と比較例の溶射皮膜のNO<sub>x</sub>除去率を、溶射直後と屋外へ曝露した後のものについて調査して、その耐久性能を評価した。

## (1) 供試皮膜試験片

実施例1と同じSS400 基材試験片の全面に対し、高速フレイム溶射法によって本発明適合例としての溶射皮膜と比較例のα-TiO<sub>2</sub>皮膜を形成した。なお、比較例のα-TiO<sub>2</sub>皮膜の一部には、大気プラズマ溶射による皮膜も追加した。

## (2) 皮膜の評価試験方法

皮膜の評価は、さきに図3に示したNO<sub>x</sub>の分解試験装置を用い、溶射成膜直後の新鮮な表面と屋外に6ヵ月間曝露した後の皮膜についてNO<sub>x</sub>の除去率を測定した。なお、試験用のガスとしては、湿度50%、NO<sub>x</sub>含有量0.5 ppm のものを1分間当たり 100 ml 流通した。

## (3) 試験結果

試験結果を表2に示した。この結果から明らかなように、α-TiO<sub>2</sub>をSS400 基材上に直接成膜した皮膜 (No.6)

は、溶射熱による被曝時間が短いためα-TiO<sub>2</sub>への変  
化が少なく (α-TiO<sub>2</sub>の残存率が高い)、成膜直後では  
高いNO<sub>x</sub>分解率を示した。しかし、6ヵ月間屋外に曝露  
すると、試験片は全面にわたって赤さびを発生して溶射  
皮膜の表面まで汚染が進行し、NO<sub>x</sub>分解率は殆ど認め  
られなくなった。また、この皮膜試験片では、太陽光が  
とどかない裏面の赤さびの発生が顕著であった。プラス  
マでα-TiO<sub>2</sub>を成膜した試験片 (No.7) では、溶射直後  
はもとより6ヵ月間の曝露後ともNO<sub>x</sub>の分解性能はなか  
った。この皮膜にも多量の赤さびの発生が認められた。  
これに対し、本発明に適合する溶射皮膜を施したもの  
(No.1~5)は、溶射直後から高いNO<sub>x</sub>分解性能を発揮  
し、屋外曝露しても皮膜を構成するAl、Al-Mg合金の防  
食作用によって赤さびの発生が抑制されたため、長期間  
にわたって高いNO<sub>x</sub>分解性能を維持した。また、本発明  
例に係る試験片では、太陽光の当たらない裏面におい  
ても赤さびの発生は認められなかった。

## 【0034】

## 【表2】



(8)

13

	皮膜形成		NO <sub>x</sub> の除去率 (%)		備 考
	アンダーコート	トップコート	成膜直後	屋外曝露5ヶ月後	
1	5Al-TiO <sub>2</sub>	—	90 ~ 70	55 ~ 70	本発明適合例
2	20Al-TiO <sub>2</sub>	—	55 ~ 65	50 ~ 63	
3	50Al-TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	95 ~ 75	60 ~ 70	
4	100 Al	5Al-TiO <sub>2</sub>	90 ~ 70	58 ~ 68	
5	95Al-5 Zn	5Al-TiO <sub>2</sub>	90 ~ 70	55 ~ 65	
6	TiO <sub>2</sub>	—	95 ~ 75	3 ~ 8	比較例
7	TiO <sub>2</sub>	—	1 ~ 5	1 ~ 3	

(備考) (1) No. 1 ~ 6 試験片の皮膜は、高速フレイム溶射法によって

溶射粒子の飛行速度300 ~ 350 m/secで成膜

(アンダーコート 100 μm, トップコート 50 μm)

(2) No. 7 の皮膜はプラズマ溶射法で成膜 (100 μm)

(3) 皮膜形成率の数字はwt%を示す。

(4) 屋外曝露場所は交通量の激しい都市道路の屋上

(5) TiO<sub>2</sub>はα-TiO<sub>2</sub>を示す。

## 【0035】実施例3

この実施例では、被溶射施工基材として、すでに溶融亜鉛めっきや溶融亜鉛-アルミニウム合金めっきを施した炭素鋼を用い、この上に本発明に適合する溶射皮膜を形成した後、その耐食性を塩水噴霧試験によって評価した。また、比較のため溶融めっきのみのものと無処理の炭素鋼試験片を用いた。

## (1) 供試皮膜試験

① 溶融亜鉛めっき鋼試験片 (幅50mm×長さ 100mm×厚さ5mm)

② 溶融亜鉛-アルミニウム合金試験片 (55wt%Al-45wt%Zn合金を溶融めっきした、幅50mm×長さ 100mm×厚さ5mm)

上記基材の片面のみに、Al, Zn, Al-Zn合金, Al-Mg合金をそれぞれ40wt%, α-TiO<sub>2</sub>へ添加してなる本発明例の溶射材料を用い、厚さ150 μmの溶射皮膜を形成した。その他、本発明に適合する例として、溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき基材上にα-TiO<sub>2</sub>のみを80 μm厚に形成したものも作成した。以上の皮膜の形成には、高速フレイム溶射法によって熱源中の溶射粒子の飛行速度を200~350 m/secの条件で行った。

## (2) 腐食試験方法

実施例1同様な方法により行ったが、試験時間は最大2000時間とした。

## (3) 腐食試験結果

腐食試験結果を表3に示した。この結果から明らかなように、比較例の無処理の鋼板 (No.10) は、100時間の試験ですでに全面にわたって赤さびが発生した。これに対し、溶融亜鉛めっきした鋼板 (No.8) は1500時間後、溶融亜鉛-アルミニウム合金めっきした鋼板 (No.9) は1600時間後になって、はじめて赤さびが発生するなど、かなりの耐食性を示した。これに対し、本発明に適合する例の溶射皮膜 (No.1~6) は、さらに優れた耐食性を示した。即ち、これらは2000時間後も赤さびの発生は認められず、既存の防食皮膜の作用を損ねることなく、むしろその作用の延長効果を発揮していることが確認された。また、α-TiO<sub>2</sub>のみを成膜した鋼板 (No.7) においても、基材の溶融亜鉛-アルミニウム合金層の腐食を促進することは認められず、むしろ赤さびの発生するまでの時間は延びる傾向が見られた。

【0036】

[表3]

(9)

	試 材	皮膚形成の構成	海水噴霧試験結果	備 考
		一層のみ	外層硬化	
1	溶融亜鉛めっき を施した S S 4 0 0	40 (Al)-TiO <sub>2</sub>	2000時間後も赤さびの発生なし	本発明 適合例
2		40 (Zn)-TiO <sub>2</sub>	同 上	
3		40 (5Al-95Zn)-TiO <sub>2</sub>	同 上	
4		40 (5Al-5Zn)-TiO <sub>2</sub>	同 上	
5		40 (5Al-5Zn)-TiO <sub>2</sub>	同 上	
6	95Al-5Zn合金めっき を施した S S 4 0 0	40Al-TiO <sub>2</sub>	同 上	比較 例
7		100 TiO <sub>2</sub>	1700時間で赤さび発生	
8	溶融亜鉛めっき	100 TiO <sub>2</sub>	1200時間で赤さび発生	
9	Al-Zn合金めっき	100 TiO <sub>2</sub>	1600時間で赤さび発生	
10	S S 4 0 0	なし	100 時間で全面赤さび発生	

(備考) (1) 皮膚形成例の数字はwt%を示す。例えば、Fe 30の皮膚は5wt%Al-45wt%Zn合金を40wt%、残りの40wt%はTiO<sub>2</sub>である。  
 (2) TiO<sub>2</sub>はa-TiO<sub>2</sub>を示す。  
 (3) 海水噴霧試験方法は JIS Z 2371 により実施し、100 時間毎に観察し、計2000時間試験

【0037】

【発明の効果】以上詳述したように、Al、Zn、Al-Zn、Al-Mgなどの鋼鉄製基材に対して電気化学的に卑な電位を示す金属や合金とa-TiO<sub>2</sub>粉末とからなる材料を溶射法によって成膜するか、あるいは前記の卑な電位を示す金属等の皮膚の上に、a-TiO<sub>2</sub>やAl、Zn、Al-Zn、Al-Mgのなから選ばれる1種以上の金属・合金とa-TiO<sub>2</sub>とからなる複合溶射材料をトップコートとして形成した溶射皮膚は、鋼構造物の防食作用とともに大気汚染物質のNO<sub>x</sub>の除去能力をも備え、しかも長期間にわたって耐食性と環境浄化特性を維持できるという特徴がある。このため、都市、重工業地帯、高速道路沿線などの鋼構造物に本発明の皮膚を施工することによって、鋼構造物の腐食防止および環境浄化に大きな効果が期待できる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】 a-TiO<sub>2</sub>粒子の溶射熱源中の飛行速度とr-TiO<sub>2</sub>への変化率の関係を示したものである。

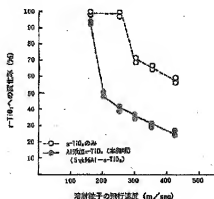
【図2】 本発明の溶射皮膚の断面構造例を示したものである。

【図3】 NO<sub>x</sub>を含む空気を流通して、溶射皮膚のNO<sub>x</sub>分解性能を評価する試験装置の構成を示したものである。

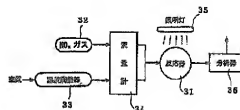
【符号の説明】

- 炭素鋼基材
- Alマトリックス
- a-TiO<sub>2</sub>粒子
- a-TiO<sub>2</sub>もしくはAl添加量の少ないa-TiO<sub>2</sub>
- 炭素鋼部材の表面に施工されている溶融亜鉛めっき層

【図1】

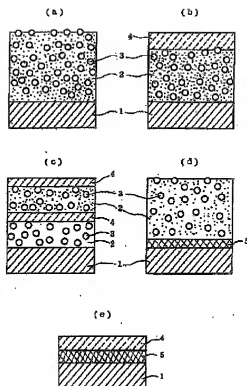


【図3】



(10)

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

サーチコード (参考)

B 01 J 37/02

3 0 1

C 23 F 13/00

P 4 K 0 6 2

C 23 C 28/00

15/00

C 23 F 13/00

17/00

15/00

B 01 D 53/36

Z A B J

17/00

1 0 2 D

(11)

フォーム(参考) 4D048 AA06 AB03 EA07X BA39X  
                   BA41X BB03 EA01  
 4G069 AA03 AB08 BA04A BA04B  
                   BA17 BA48A BB02A BB02B  
                   BC10A BC10B BC16A BC16B  
                   BC35A BC35B CA02 CA03  
                   CA10 CA13 EA07 EC22X  
                   EC22Y ED04 FA03 FB22  
                   FC05  
 4K031 AA01 AA05 AB02 AB03 AB05  
                   AB09 AB11 CA02 CB12 CB37  
                   CB39 CB42 DA01 DA03 DA07  
 4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BB01  
                   BB03 BB04 BB05 BB11 BC02  
                   BC05 CA11 CA14 CA18  
 4K060 AA02 BA13 BA39 DA01 EA08  
                   EB01  
 4K062 AA01 BA03 CA02 DA07 FA08  
                   FA12